

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-124813

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 5 月 21 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 D 1/02		9041-4G		
B 0 1 J 23/74	3 2 1 M	8017-4G		
C 0 1 C 1/02		E 6750-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-289867

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 11 月 6 日

(71) 出願人 000229601

日本バイオニクス株式会社

東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 3 号

(72) 発明者 宮野 安定

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚工場内

(72) 発明者 島田 孝

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚工場内

(72) 発明者 岩田 恵一

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニアの精製方法

(57) 【要約】

【目的】 アンモニアまたはアンモニア含有ガス中に不純物として含まれる酸素を除去し、高純度精製ガスをえる。

【構成】 アンモニア単独、または、水素、水素、アルゴンなどのベースガスで希釈されたアンモニアをニッケルを主成分とする触媒と接触させる。

(2)

特開平5-124813

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】粗アンモニアをニッケルを主成分とする触媒と接触させて、該粗アンモニアに含有される酸素を除去することを特徴とするアンモニアの精製方法。

【請求項2】触媒が、金属換算で5～95wt%のニッケルを含有し、かつ比表面積がBET法で10～300m²/gである請求項1に記載のアンモニアの精製方法。

【請求項3】アンモニアと触媒との接触温度が200℃以下である請求項1に記載のアンモニアの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアンモニアの精製方法に関し、さらに詳細にはアンモニア中に不純物として含まれる酸素を極低濃度まで除去しうるアンモニアの精製方法に関する。アンモニアは、シリコン半導体製造プロセスにおいて窒化珪素膜生成のためにシランとともに使用され、また、トリエチルガリウムなどとともに窒化ガリウムなどの化合物半導体製造に使用されており、成膜技術の進歩とともに不純物の極めて少ないものが要求されている。

【0002】

【従来の技術】半導体製造時に使用されるアンモニアは一般的には純アンモニアの他、水素ガスまたは不活性ガスで希釈された形態で市販されており、通常はガスの状態で半導体製造装置に供給される。これらのアンモニア中には不純物として酸素および水分などが含有され、通常は原料アンモニアの蒸留などによって精製される。また、水分については他に合成ゼオライトなどの脱湿剤により除去することが可能である。市販の精製アンモニア中の酸素含有量は通常は10ppm以下であるが、最近のボンベ入りのアンモニアでは、その酸素含有量0.5～1.0ppmと比較的低いものも市販されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸素含有量が1ppmを切る程度では最近の半導体製造プロセスにおける要求に充分に対応することはできず、0.1ppm以下、さらには、0.01ppm以下とすることが強く望まれている。また、最近、半導体製造時にアンモニアと同時に使用されるシランなどは高純度に精製することが可能となり、例えば不純物として含有する酸素は0.01ppm以下まで除去することが可能となっている。このため、アンモニアについても酸素含有量の極めて低いものが要望されつつある。また、これらアンモニアはボンベの接続時や配管の切替時など半導体装置への供給過程において空気など不純物の混入による汚染もあるため、装置の直前で不純物を最終的に除去することが望ましい。しかしながら、このように高純度アンモニアに対する需要は年々増加しているが、アンモニア中に

2

含有される酸素を効率よく除去して高純度のアンモニア系のガスを半導体製造プロセスなどに供給する方法についての公知技術はほとんど見あたらない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アンモニア中に含有される酸素を極低濃度まで効率よく除去するべく鋭意研究を重ねた結果、アンモニアをニッケルを主成分とする触媒と接触させることにより、酸素濃度を0.1ppm以下、さらには0.01ppm以下まで除去しうることを見だし、本発明を完成した。すなわち本発明は、粗アンモニアをニッケルを主成分とする触媒と接触させて該粗アンモニア中に含有される酸素を除去することを特徴とするアンモニアの精製方法である。本発明はアンモニア単独、水素（水素ガススペース）および窒素、アルゴンなどの不活性ガス（不活性ガススペース）で希釈されたアンモニア（以下総称して粗アンモニアと記す）中に含有される酸素の除去に適用される。

【0005】本発明において用いられる触媒は金属ニッケルまたはニッケルの酸化物など還元され易いニッケル化合物を主成分とするものである。また、ニッケル以外の金属成分としてクロム、鉄、コバルト、銅などの金属が少量含まれているものであってもよい。これらのニッケルは単独で用いられてもよく、また、触媒担体などに担持させた形態で用いてもよいが、ニッケルの表面とガスとの接触効率を高める目的などから、通常は触媒担体などに担持させた形態で使用することが好ましい。ニッケルを担体に担持させる方法としては、例えば、ニッケル塩の水溶液中に珪藻土、アルミナ、シリカアルミナ、アルミノシリケートおよびカルシウムシリケートなどの担体粉末を分散させ、さらにアルカリを添加して担体の粉末上にニッケル成分を沈澱させ、次いで濾過し必要に応じて水洗して得たケーキを120～150℃で乾燥後、300℃以上で焼成し、この焼成物を粉砕する、あるいはNiCO₃、Ni(OH)₂、Ni(NO₃)₂などの無機塩、NiC₂O₄、Ni(CH₃COO)₂などの有機塩を焼成し、粉砕した後、これに耐熱性セメントを混合し、焼成するなどが挙げられる。これらは、通常は、押出成型、打錠成型などで成型体とされ、そのまま、あるいは必要に応じて適当な大きさに破碎して使用される。成型方法としては乾式法あるいは湿式法を用いることができ、その際、少量の水、滑剤などを使用してもよい。また、ニッケル系触媒として例えば水蒸気変成触媒、C11-2-03（NiO-セメント）、C11-2-06（NiO-耐火物）、C11-2（Ni-カルシウムアルミネート）、C11-9（Ni-アルミナ）；水素化触媒、C46-7（Ni-珪藻土）、C46-8（Ni-シリカ）、C36（Ni-Co-Cr-アルミナ）；ガス化触媒、XC99（NiO）；水素化変成触媒、C20-7（Ni-Mo-アルミナ）（以上、東洋CCI（株）製）および水素化触媒、N-11

(3)

特開平5-124813

3

1 (Ni-珪藻土) ; ガス化変成触媒、N-174 (NiO) ; ガス化触媒、N-185 (NiO) [以上、日揮(株)製] など種々なものがあるのでそれらから選択したものを使用してもよい。要は、還元ニッケル、酸化ニッケルなどが微細に分散されて、その表面積が大きくガスとの接触効率の高い形態のものであればよい。

【0006】触媒の比表面積としては通常は、BET法で $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のもの、好ましくは $30 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものである。また、ニッケルの含有量は金属ニッケル換算で通常は、 $5 \sim 95 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $20 \sim 95 \text{ wt} \%$ である。ニッケルの含有量が $5 \text{ wt} \%$ よりも少なくなると脱酸素能力が低くなり、また $95 \text{ wt} \%$ よりも高くなると水素による還元の際にシタリングが生じて活性が低下する恐れがある。触媒を活性化するためには通常は水素還元を行う。水素還元の際には、例えば 350°C 以下程度で水素-窒素の混合ガスを空筒線速度(LV) 5 cm/sec 程度で通すことによっておこなうことができるが、発熱反応であるため温度が急上昇しないよう注意が必要である。

【0007】アンモニアの精製は、通常は、還元処理したニッケルを主成分とする触媒が充填された精製筒に粗アンモニアを通すことによって行われ、粗アンモニアがニッケル触媒と接触することによって粗アンモニア中に不純物として含有される酸素が除去される。本発明に適用される粗アンモニア中の酸素濃度は通常は 100 ppm 以下である。酸素濃度がこれよりも高くなると発熱量が増加するため条件によっては除熱手段が必要となる。精製筒に充填されるニッケル触媒の充填長は、実用上通常は $50 \sim 1500 \text{ mm}$ とされる。充填長が 50 mm よりも短くなると酸素除去率が低下する恐れがあり、また、 1500 mm よりも長くなると圧力損失が大きくなり過ぎる恐れが生ずる。精製時の粗アンモニアの空筒線速度(LV)は供給されるアンモニア中の酸素濃度および操作条件などによって異なり一概に特定できないが、通常は 100 cm/sec 以下、好ましくは 30 cm/sec 以下である。アンモニアとニッケル触媒の接触温度は精製筒の入口に供給されるガスの温度で、 200°C 以下、好ましくは 100°C 以下であり、通常は常温でよく、特に加熱や冷却を必要としない。触媒との接触時の圧力にも特に制限はなく常圧、減圧、加圧のいずれでも処理が可能であるが、通常は $20 \text{ kg/cm}^2 \text{ abs}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2 \text{ abs}$ である。また、アンモニア中に少量の水分が含有されていても脱酸素能力には特に悪影響を及ぼすことはなく、さらに触媒に担体などを用いている場合には、その種類によっては水分も同時に除去される。本発明においてニッケル触媒による酸素除去工程に、必要に応じて合成ゼオライトなどの脱湿剤による水分除去工程を適宜組み合わせることも可能であり、これによって水分も完全に除去され、極めて高純度のアンモニアを得ることができる。

4

【0008】

【実施例】

実施例1

(ニッケルの還元処理) 市販のニッケル触媒(日揮(株)製、N-111)を用いた。このものの組成はNi+NiOの形であり、Niとして $45 \sim 47 \text{ wt} \%$ 、Cr $2 \sim 3 \text{ wt} \%$ 、Cu $2 \sim 3 \text{ wt} \%$ 、珪藻土 $27 \sim 29 \text{ wt} \%$ および黒鉛 $4 \sim 5 \text{ wt} \%$ 、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、直径 5 mm 、高さ 4.5 mm の成型体である。このニッケル触媒を $8 \sim 10 \text{ mesh}$ に破碎したもの 63 ml を内径 16.4 mm 、長さ 400 mm のステンレス製の精製筒に充填長 300 mm (充填密度: 1.0 g/ml)に充填した。これに水素を常圧で温度 150°C 、流量 595 ml/min (LV= 3.6 cm/sec)で3時間還元処理を行った後、常温に冷却した。

(アンモニアの精製) 引き続き、この精製筒にアンモニア $10 \text{ vol} \%$ および不純物として 0.53 ppm の酸素を含有する水素ベースの粗アンモニアを、常温(20°C)において 633 ml/min (LV= 5 cm/sec)の速度で流して黄燐発光式酸素分析計(測定下限濃度 0.01 ppm)を用いて出口ガス中の酸素濃度を測定した結果、酸素は検出されず 0.01 ppm 以下であった。また、ガスを流し始めてから 100 分後においても出口ガス中の酸素濃度は、 0.01 ppm 以下であった。

【0009】実施例2

(ニッケル触媒の調製) 3 L の水に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ 、 454 g を溶解し、氷浴で $5 \sim 10^\circ\text{C}$ に冷却した。激しくかき混ぜながら、これに NaOH 、 200 g を 1 L の水に溶解して $5 \sim 10^\circ\text{C}$ に冷却した溶液を2時間かけて滴下し、アルミン酸ナトリウムとした。次に、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ 、 101 g を 600 ml の水に溶解し、これに 45 ml の濃硝酸を加えて $5 \sim 10^\circ\text{C}$ に冷却したものを、アルミン酸ナトリウム溶液に激しくかき混ぜながら1時間かけて加えた。生じた沈澱を濾過し、得られた沈澱を 2 L の水中で15分かき混ぜて洗う操作を6回繰り返して中性とした。得られた沈澱物を細分して空気浴中で 105°C で16時間乾燥してから粉碎し、これをふるい分けて $12 \sim 24 \text{ mesh}$ のものを集めた。このものは $29.5 \text{ wt} \%$ の酸化ニッケル(NiO)を含有していた。

(ニッケルの還元処理) このものを、実施例1で使ったと同じ精製筒に 63 ml 充填し(充填密度: 0.77 g/ml)、これに水素を常圧で温度 350°C 、流量 165 cc/min (LV= 1 cm/sec)で16時間流して還元処理をおこなった後、常温に冷却した。

(アンモニアの精製) 引き続き、アンモニアの精製をおこなった。実施例1で使った約 0.53 ppm の酸素を含む $10 \text{ vol} \%$ のアンモニア(水素ベース)を、

(4)

特開平5-124813

5

6

常温(20℃)において精製筒に633ml/min(LV=5cm/sec)の速度で流して出口ガス中の酸素濃度を測定した結果、0.01ppm以下であった。精製を始めてから100分後においても出口ガスの酸素濃度は0.01ppm以下であった。

【0010】比較例

活性炭(椰子殻炭)を8~24meshに破碎したもの48gを実施例1に置けると同じ精製筒に300mm(充填密度0.57g/ml)充填し、ヘリウム気流中270~290℃で時間加熱処理した後、室温に冷却した。この精製筒に実施例1で用いたと同じ約0.53p

pmの酸素を含む10vol%のアンモニア(水素ベース)を精製筒に633ml/min(LV=5cm/sec)で流して出口ガス中の酸素濃度を測定した結果、0.53ppmであり、この状態で2時間流し続けたが酸素濃度の変化は見られなかった。

【0011】

【発明の効果】本発明によって、従来除去が困難であったアンモニア中の酸素を0.1ppm以下、さらには0.01ppm以下のような極低濃度まで除去することができ、超高純度のアンモニアを得ることが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 安田 雅子

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚工場内